

Ю.И. Литвинец, В.М. Балакин, Ю.В. Заварницина,
Н.А. Устинова

(Уральская государственная лесотехническая
академия)

НИЗКОТОКСИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И ГЛИКОЛЬУРИЛА

Приведены результаты исследования влияния продуктов реакции глиоксали с карбамидом на свойства карбамидоформальдегидных связующих и древесностружечных плит на их основе. Показано, что применение в качестве модификатора гликольурила в количестве 1,8-2,0% от массы карбамида первой порции позволяет получать древесностружечные плиты с выделением формальдегида не более 5 мг/100 г абс. сух. плиты.

Выпускаемые отечественной деревообрабатывающей промышленностью древесностружечные плиты относятся к материалам повышенной токсичности вследствие выделения из них свободного формальдегида. В последние годы ряд передовых деревообрабатывающих предприятий выпускает древесностружечные плиты класса эмиссии E1 (содержание формальдегида по перфоратору не более 10 мг/100 г абс. сух. плиты), на многих предприятиях производство таких плит нестабильно, что объясняется прежде всего применением токсичных связующих, а также несовершенством технологии, изношенностью оборудования и другими причинами.

Следует отметить, что выделение формальдегида даже из материалов класса эмиссии E1 составляет около 0,125 мг/м³ воздуха, что выше норм, установленных органами Минздрава - максимально-разовой концентрации до 0,035 мг/м³, среднесуточной 0,010 мг/м³.

В ряде западноевропейских стран установлена более жесткая классификация плитных материалов по токсичности, в частности, введены классы E0 (содержание формальдегида до 5 мг/100 г) и E-Супер (до 1 мг/100 г), которые можно отнести к экологически безопасным материалам.

Древесностружечные плиты с таким низким содержанием формальдегида отечественные предприятия не производят.

Высокая токсичность древесностружечных плит обусловлена выделением формальдегида - одного из основных компонентов карбамидоформальдегидного связующего. По этой причине проблема получения экологически безопасных древесностружечных плит может быть решена только применением низкотоксичных связующих в их производстве. Другие способы (физические, технологические, специальная обработка и др.) в определенной степени снижают выделение формальдегида из плит, однако кардинально проблему не решают.

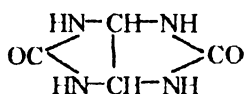
Выпускаемые отечественной промышленностью основные марки карбамидоформальдегидных смол (КФ-МТ-15, КФ-0,15, КФ-МТ-БП, ПКП-11 и др.) являются в той или иной степени токсичными и не обеспечивают получение материалов класса Е0.

Возможность получения низкотоксичных связующих обеспечивает направленная модификация карбамидоформальдегидных смол. В настоящее время известны многочисленные работы по модификации КФС различными химическими соединениями: amino- и амидоэпоксидами, гликолями и полигликолями, изоцианатами, фенольными соединениями, лигносульфонатами и др. [1-3]. По данным авторов работ, в ряде случаев удалось улучшить такие свойства смол, как водостойкость, эластичность и долговечность клеевых соединений, частично снизить токсичность. Однако, как показывает состояние производства карбамидоформальдегидных смол в стране, до сих пор кардинально не решена прежде всего проблема снижения их токсичности. Разработанные способы и технологии либо основаны на использовании дефицитных продуктов, либо сложны технологически, либо приводят к существенному ухудшению физико-механических свойств материалов на основе этих смол и затруднениям в технологии их производства. Это в полной мере относится, например, к смолам с низким мольным соотношением карбамид:формальдегид (до 1,15 и ниже), на которые возлагались большие надежды.

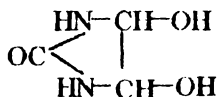
Значительный интерес как модификаторы карбамидоформальдегидных смол представляют глиоксаль и различные продукты, полученные на его основе. Как показывает обзор литературы [4], на основе глиоксали может быть получен широкий ассортимент химических веществ различных классов. Наиболее целесообразно использовать для модификации карбамидоформальдегидных смол со-

единения, содержащие активные группы и способные вступать в реакции с карбамидом, формальдегидом или олигомерными продуктами их конденсации. Анализ литературных источников позволяет сделать заключение, что наиболее благоприятную структуру с этой точки зрения имеют продукты реакции глиоксали с карбамидом – 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 и гликольурил.

Их структурные формулы:

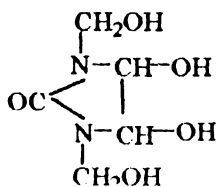


Гликольурил

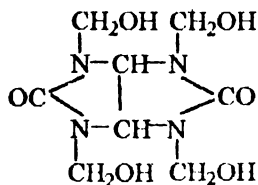


4,5-дигидрокси-имидазолидон-2

Строение молекул этих соединений близко к карбамиду – это циклические амиды. 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 имеет, как и карбамид, две иминогруппы с реакционноспособными атомами водорода; гликольурил четырехосновен, что чрезвычайно благоприятно при получении смол. Благодаря этому соединения легко вступают в реакции с формальдегидом, образуя соответствующие метилольные производные:



1,3-диметил-4,5-дигидрокси-имидазолидон-2



тетраметил-гликольурил

Метилбольные производные могут реагировать как с карбамидом, так и с метилболькарбамидами, а также с олигомерными продуктами. Важным является тот факт, что по литературным данным [4], связь N-C в метилбольных группах соединений более прочная, чем в метилболькарбамиде. Это позволяет повысить термогидролитическую

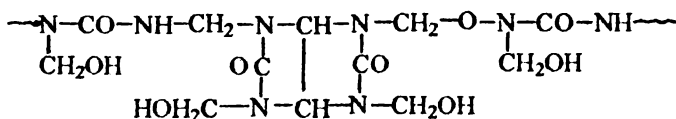
стойкость отвержденного полимера, что в свою очередь должно снизить выделение формальдегида из древесностружечных плит.

Все вышеперечисленные соединения были синтезированы нами по известным лабораторным методикам [5, 6] и использовались в синтезе связующих: гликольурил и 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 в виде 98-100%-х веществ, метилольные производные в виде водных растворов с содержанием основного вещества 58-70%.

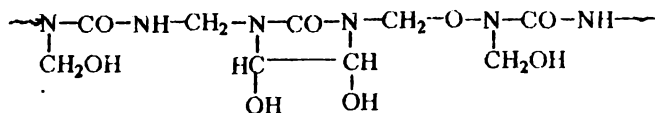
Реакцию конденсации карбамида, формальдегида и модификатора проводили по стандартной методике синтеза карбамидоформальдегидных смол в три стадии: образование метилолкарбамидов при $\text{pH} > 7$; поликонденсация в кислой среде при $\text{pH} = 4-4,5$; доконденсация с дополнительной порцией карбамида. Так как 1,3-диметил-4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 и тетраметилолгликольурил уже содержат метилольные группы, их вводили в начале второй стадии синтеза после получения метилолкарбамидов в количестве 0,05; 0,1; 0,25 моль/моль карбамида первой порции. В аналогичных условиях получали контрольную немодифицированную карбамидоформальдегидную смолу. Конечное мольное соотношение карбамид : формальдегид в контрольной смоле 1:1,26; соотношение (карбамид + модификатор):формальдегид составляло соответственно расходу модификатора 1:1,23; 1:1,19; 1:1,10.

При этих условиях синтеза основные структурные звенья модифицированных смол можно представить следующим образом:

смола, модифицированная тетраметилолгликольурилом



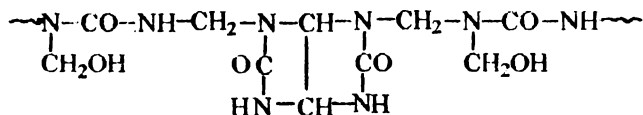
смола, модифицированная 1,3-диметилол-4,5-дигидрокси-
имидазолидоном-2



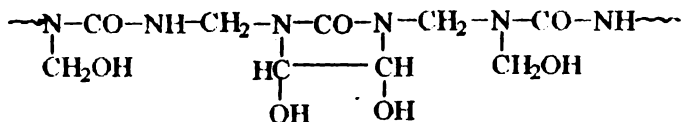
Гликольурил и 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 добавляли после полного растворения карбамида в формальдегиде при температуре 30-40°C в количестве 0,07; 0,14; 0,33 моль/моль карбамида первой порции, при этом конечное мольное соотношение (карбамид+модификатор):формальдегид было постоянным и равным 1:1,23 (как и в контрольной смоле).

Структуру смолы, модифицированной в этих условиях, можно представить следующим образом:

смола, модифицированная гликольурилом



смола, модифицированная 4,5-дигидрокси-имидазолидоном-2



Результаты определения стандартных физико-химических показателей модифицированных смол (средние арифметические трех образцов) приведены в табл. 1, 2.

Каких-либо существенных изменений в свойствах модифицированных карбамидоформальдегидных смол не отмечено, за исключением более низкого содержания свободного формальдегида.

На основе полученных связующих были изготовлены в лабораторных условиях однослойные древесностружечные плиты.

Таблица 1

Свойства карбамидоформальдегидных смол, модифицированных 1,3-диметилолдиципрокси-имидазолидином-2 и тетраметилолгликолизуритом, и древесностружечных плит на их основе

Показатели	Без модификатора	Значение показателей для смол с добавкой, моль/моль карбамида				тетраметилолгликольурит	
		1,3-диметилолдиципрокси-имидазолидином-2	0,05	0,10	0,25	0,05	0,10
Карбамидоформальдегидных смол							
Массовая доля сухого остатка, %	49,3	52,9	51,8		51,5	49,5	47,5
Время желатинизации при 100°C, с	50	57	53		142	43	46
Условная вязкость по ВЗ-4, с	88	21	49		16	16	15
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,42	0,11	0,23		0,10	0,20	0,36
Массовая доля метильных групп, %	6,8	10,9	8,1		10,2	13,9	10,8
Смешиваемость с водой, соотношение по объему	1:1	1:3	1:1		1:3	1:3	1:2
Древесностружечных плит:							
Прочность при изгибе, МПа	14,3	12,0	9,7		14,2	7,3	11,5
Разбухание за 2 ч, %	8,9	9,2	18,8		6,1	9,0	7,8
Выделение формальдегида по WKI, мг/100 г	17,8	16,2	18,5		15,9	26,8	24,5

Примечание. Значение показателей древесностружечных плит приведены к плотности 700 кг/м³.

Таблица 2

Свойства карбамидформальдегидных смол, модифицированных 4,5-дигидрокси-имидазолидоном-2 и гликольурилом, и древесностружечных плит на их основе

Показатели	Значение показателей для смол с добавкой, моль/моль карбамида						
	Вязко-модификатора	4,5-дигидрокси-имидазолидон-2				Глицольурил	
		0,07	0,14	0,33	0,07		0,33
Карбамидформальдегидных смол							
Массовая доля сухого остатка, %	49,3	51,2	51,2	53,1	52,3	52,4	50,0
Время желатинизации при 100°С, с	50	46	56	68	65	71	140
Условная вязкость по ВЗ-4, с	88	17	18	18	18	16	16
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,42	0,51	0,24	0,10	0,16	0,27	0,25
Массовая доля метиловых групп, %	6,8	11,6	12,3	30,1	8,6	9,8	9,0
Смешиваемость с водой, соотношение по объему	1:1	1:4	1:8	1:10	1:2	1:2	1:2
Древесностружечных плит:							
Прочность при изгибе, МПа	14,3	14,1	11,1	13,5	13,3	12,9	7,5
Разбухание за 2 ч, %	8,9	5,2	5,9	6,8	6,0	7,4	9,0
Выделение формальдегида по WK1, мг/100 г	17,8	17,2	18,2	14,1	4,2	7,1	17,3

Примечание. Значение показателей древесностружечных плит приведены к плотности 700 кг/м³.

В качестве сырья использовалась стружка промышленного производства смешанных пород древесины, норма расхода связующего составляла 12% по сухим веществам, норма расхода отвердителя (хлорид аммония) 1%, давление прессования 2,5 МПа, температура плит пресса 160°C, удельное время прессования 0,5 мин/мм. Физико-механические показатели древесностружечных плит (средние по шести плитам) приведены в табл. 1, 2.

Анализ данных табл. 1, 2 показывает, что добавка тетраметиолгликольурила и 1,3-диметиол-4,5-дигидрокси-имидазолидона-2 при синтезе связующих не оказывает положительного влияния на свойства древесностружечных плит на их основе. Выделение формальдегида из древесностружечных плит на основе модифицированных смол находится на уровне плит на основе немодифицированной смолы или даже выше, все плиты относятся к классу эмиссии Е2. Возможной причиной этого является увеличение количества третичного азота, мегилольных и метиленаэфирных групп в смоле, что согласно современным представлениям, приводит к увеличению выделения формальдегида из плит [7].

Модификаторы, не содержащие метилольные группы - 4,5-дигидроксиэтилен-имидазолидон-2 и гликольурил, оказывают различное влияние на свойства древесностружечных плит (табл. 2).

У плит на основе смол, модифицированных 4,5-дигидроксиэтилен-имидазолидоном-2, выделение формальдегида практически такое же, как и у плит на основе контрольной смолы (без модификатора). Прочность при изгибе также на уровне контрольных плит, разбухание растет с увеличением количества модификатора в смоле, что объясняется увеличением числа гидрофильных гидроксильных групп.

В то же время выделение формальдегида из плит резко снижается при добавке в смолу гликольурила: при его расходе 0,07-0,14 моль/моль карбамида I выделение формальдегида составляет 4,2-7,1 мг/100 г. В этом же интервале разбухание плит ниже значений для контрольных плит, а прочность при изгибе не ниже контрольных образцов.

Полученным результатам можно дать следующее объяснение.

Как известно из литературных источников [7], на выделение формальдегида, кроме прочих факторов, существенное влияние оказывает отношение суммы содержания первичных и вторичных ами-

ногрупп в смоле к содержанию метилольных групп. Чем оно больше (в допустимых пределах), тем меньше выделение формальдегида из плит. При добавлении при синтезе смолы 4,5-дигидроксиэтилен-имидазолидона-2 количество аминогрупп мало меняется по сравнению с контрольной смолой, так как часть карбамида заменяется на аналогичный по количеству реакционных групп продукт, только циклической структуры. Поэтому, по-видимому, практически и не изменяется выделение формальдегида.

При использовании же гликольурила, имеющего четыре активных аминогруппы, очевидно, существенно увеличивается отношение суммы первичных и вторичных аминогрупп к метилольным группам. К тому же как минимум две аминогруппы гликольурила остаются свободными и при отверждении смолы увеличивают вероятность образования более стабильных метиленовых ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$) связей. Нельзя исключить также возможность связывания выделяющегося из смолы формальдегида свободными аминогруппами гликольурила.

Таким образом, изучение влияния модифицированных производными глиоксаля карбамидоформальдегидных смол на свойства древесностружечных плит показывает перспективность только одного модификатора – гликольурила. Проведенное исследование выполнялось с целью выявления общих закономерностей влияния модификаторов данного класса, в связи с чем интервал изменения количества модификатора был взят достаточно широкий, что не позволяет определить с достаточной точностью оптимальное количество гликольурила. В связи с этим было проведено дополнительное исследование влияния на свойства древесностружечных плит гликольурила в узком интервале его расхода.

Методики синтеза модифицированных смол и изготовления древесностружечных плит на их основе аналогичны вышеописанному. Количество добавляемого гликольурила составляло 0,9-16% от массы первой порции карбамида. Соответствующие начальные и конечные мольные соотношения реагентов приведены в табл. 3. Анализ свойств полученных модифицированных олигомеров, приведенных в табл. 3, показывает, что они имеют пониженное по сравнению с немодифицированной смолой содержание свободного формальдегида. Остальные показатели с учетом разброса данных практически не отличаются от показателей контрольной смолы.

Таблица 3

Физико-химические свойства карбамидоформальдегидных смол

Условия получения смол			№ смолы	Показатели и их значения				
Конечное соотношение компонентов К:ГЛУ:Ф	Начальная загрузка, карбамид-гликоль-урол, моль-моль	Количество гликоль-уринов от первой порции карбамиды, %		сухого остатка	Массовая доля, %		Время желатинизации при 100°С, с	Вязкость по ВЗ-4, с
					свободного формальдегида	метил-ловых групп		
1:0:1,23	1:0	0,0	1	68,5	0,56	12,1	68	
(контроль)			2	64,7	0,28	12,6	140	
1:0,0012:1,23	0,9975:0,0025	0,9	1	60,4	0,04	13,0	50	
			2	70,7	0,08	14,6	58	
1:0,005:1,23	0,9925:0,0075	1,8	1	64,4	0,3	13,7	54	
			2	63,3	0,05	14,0	56	
1:0,01:1,24	0,985:0,015	3,6	1	65,3	0,2	10,4	51	
			2	63,6	0,04	19,0	55	
1:0,02:1,25	0,97:0,03	7,3	1	62,5	0,24	9,7	52	
			2	61,0	0,04	14,0	62	
1:0,04:1,28	0,94:0,06	16,0	1	57,6	0,37	18,8	58	
			2	60,0	0,04	12,0	50	

Одной из важных характеристик карбамидоформальдегидных олигомеров для производства древесностружечных плит является изменение размеров молекулярных частиц во времени, что характеризует стабильность смолы при хранении. Для оценки структурных изменений в синтезированных смолах была получена зависимость радиуса надмолекулярных частиц от продолжительности хранения смол, приведенная на рис. 1.

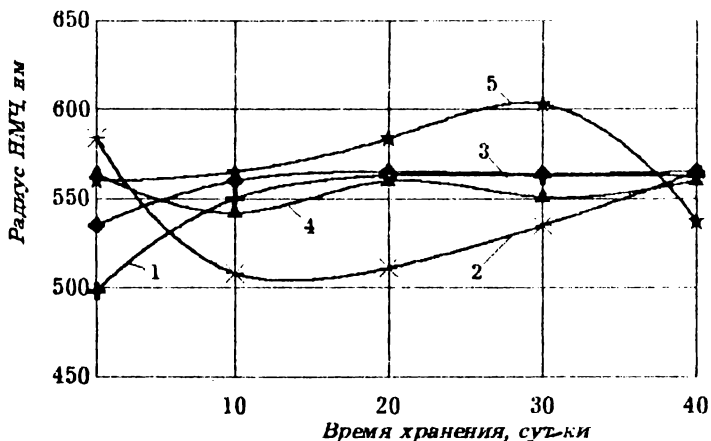


Рис. 1. Зависимость радиуса надмолекулярных частиц смол от продолжительности их хранения:
1 - 0,9% гликольурила; 2 - 1,8%; 3 - 3,6%; 4 - 7,3%; 5 - 16%

Данные рис. 1 показывают, что в течение длительного времени испытания радиус надмолекулярных частиц смол изменяется незначительно, это свидетельствует о высокой стабильности смол.

Изменение физико-механических показателей древесностружечных плит в зависимости от количества гликольурила в модифицированной смоле представлено на рис. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что выделение формальдегида из плит в изученном интервале количества гликольурила в смоле не превышает 5 мг/100 г, при этом физико-механические показатели плит выше, чем у плит на основе немодифицированной смолы. Оптимальное количество гликольурила составляет 1,8-2% от массы карбамида первой порции загрузки.

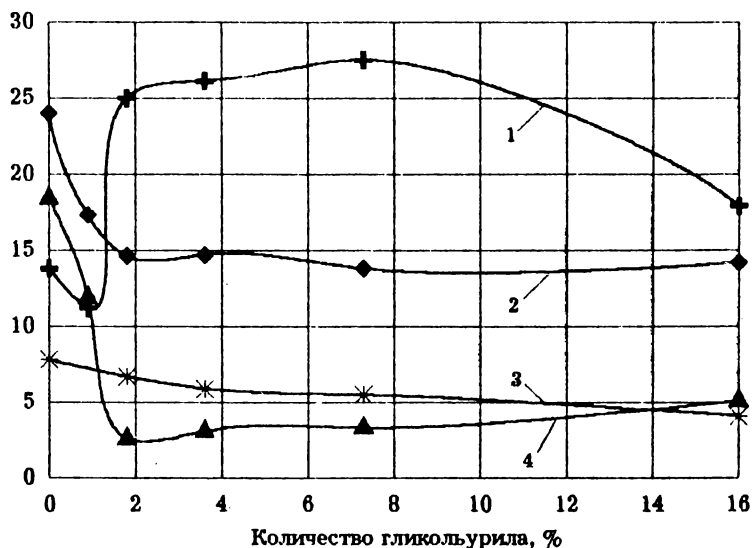


Рис.2. Зависимость физико-механических показателей древесностружечных плит от количества гликольурилы в смоле:

- 1 – прочность при изгибе, МПа; 2 – разбухание за 24 ч, %;
3 – разбухание за 2 ч, %; 4 – выделение формальдегида, мг/100 г

Таким образом, результаты проведенного исследования подтверждают высокую эффективность использования гликольурилы для получения низкотоксичных карбаминоформальдегидных связующих. При добавлении оптимального количества гликольурилы получается стабильная смола; древесностружечные плиты на ее основе имеют высокие физико-химические показатели, а выделение формальдегида из них не превышает 5 мг/100 г, что позволяет считать их экологически безопасным материалом.

Литература

1. Коврижных Л.П. Модификация синтетических смол для древесностружечных плит// Плиты и фанера. Обзорн. информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1987. 36 с.
2. Левкина Л.Н., Минаева В.В. Новые карбаминоформальдегидные и дисперсионные клеи в производстве мебели// Плиты и фанера. Обзорн. информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. 36 с.

3. Анохин А.Е. Опыт разработки и освоение производства малотоксичных древесностружечных плит// Мебель, плиты и фанера. Экспресс-информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1992. №3. С. 41-45.

4. Глиоксаль. Свойства и применение/ Коньков И.В., Грицан В.Н., Куртукова В.Н., Петров А.А. М.: НИИТЭХИМ, 1990.

5. Frick J. G., Harper R. J. Reaction of dimethylurea and glyoxal/ Ind. and Eng. Chem. Pract. Rel. And Develop. 1982, 21. №4. P. 599-600

6. Аппрет для текстильных материалов. Пат. СФРЮ №34524, 1979 МКИ D 06 M B100.

7. Глухих В.В., Коршунова Н.И., Завьялова Е.Я. Изучение влияния функционального состава карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 на свойства древесностружечных плит//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сборн. Екатеринбург, 1994.

УДК 674.815-41+678.652

В.Г. Бурындин, С.В. Томилова, В.В. Глухих,
И.М. Глушаченкова
(Уральская государственная лесотехническая
академия)

ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА СВОЙСТВА КФС И ДСтП НА ИХ ОСНОВЕ

Изучено влияние аммиачного катализатора на образование карбамидоформальдегидного предконденсата, КФС и ДСтП на их основе. Показано, что применение предконденсата с молярным соотношением карбамид:формальдегид от 1,0 до 1,4 и содержанием аммиака не более 0,066 моль/моль формальдегида (6,0 мл 25%-го аммиака/100 г формальдегида) позволяет получить КФС с удовлетворительными технологическими свойствами и ДСтП класса эмиссии E1.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) остаются основным видом связующих для производства ДСтП и по прогнозам ФАО ООН до 2010 г. их потребление будет постоянно расти [1]. Поэтому проблема улучшения качества и санитарно-токсикологических свойств КФС представляется актуальной.